

PATENT ABSTRACTS OF JAPAN

(11)Publication number : 2001-205094

(43)Date of publication of application : 31.07.2001

(51)Int.Cl.

B01J 27/24

B01J 35/02

B01J 37/02

(21)Application number : 2000-017625

(71)Applicant : TOYOTA CENTRAL RES & DEV LAB
INC

(22)Date of filing : 26.01.2000

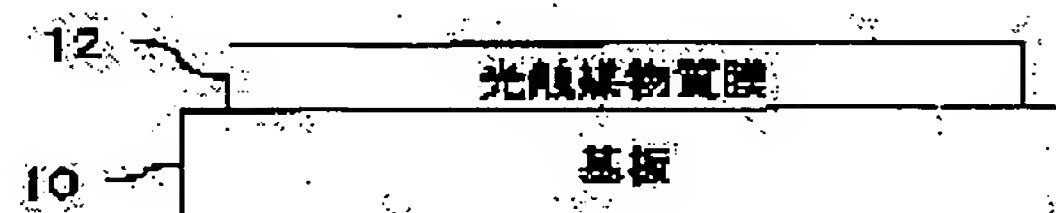
(72)Inventor : MORIKAWA KENJI
ASAHI RYOJI
OWAKI TAKESHI
TAGA YASUNORI

(54) PHOTOCATALYST SUBSTANCE AND PHOTOCATALYST BODY

(57)Abstract:

PROBLEM TO BE SOLVED: To obtain a photocatalyst for which visible light is used as an operating light and which is more efficient.

SOLUTION: A photocatalyst substance film 12 comprising Sn-O-N and Zn-O-N is formed on a base 10 by means of sputtering using SnO₂ and ZnO as a target in nitrogen atmosphere. In addition, after sputtering, crystallization is performed by heat treatment. A nitride oxide film in which SnO₂ and ZnO crystallines obtained like this are a base and N is incorporated exhibits good photocatalytic action using not only ultraviolet light, but also visible light as the operating light.



実施形態の構成

LEGAL STATUS

[Date of request for examination]

[Date of sending the examiner's decision of rejection]

[Kind of final disposal of application other than the examiner's decision of rejection or application converted registration]

[Date of final disposal for application]

[Patent number]

[Date of registration]

[Number of appeal against examiner's decision of rejection]

[Date of requesting appeal against examiner's
decision of rejection]

[Date of extinction of right]

Copyright (C); 1998,2003 Japan Patent Office

(19)日本国特許庁 (J P)

(12) 公 開 特 許 公 報 (A)

(11)特許出願公開番号
特開2001-205094
(P2001-205094A)

(43)公開日 平成13年7月31日(2001.7.31)

(51)Int.Cl. ⁷	識別記号	F I	テームト(参考)
B 0 1 J 27/24		B 0 1 J 27/24	M 4 G 0 6 9
35/02		35/02	J
37/02	3 0 1	37/02	3 0 1 P

審査請求 未請求 請求項の数 3 O L (全 6 頁)

(21)出願番号 特願2000-17625(P2000-17625)

(22)出願日 平成12年1月26日(2000.1.26)

(71)出願人 000003609

株式会社豊田中央研究所
愛知県愛知郡長久手町大字長湫字横道41番
地の1

(72)発明者 森川 健志

愛知県愛知郡長久手町大字長湫字横道41番
地の1 株式会社豊田中央研究所内

(72)発明者 旭 良司

愛知県愛知郡長久手町大字長湫字横道41番
地の1 株式会社豊田中央研究所内

(74)代理人 100075258

弁理士 吉田 研二 (外2名)

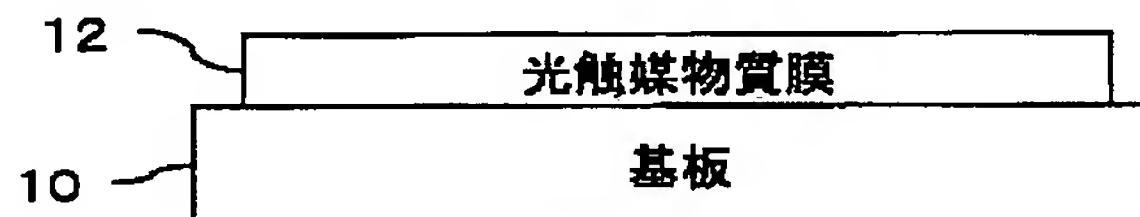
最終頁に続く

(54)【発明の名称】 光触媒物質および光触媒体

(57)【要約】

【課題】 可視光を動作光とし、より効率的な光触媒を得る。

【解決手段】 基板10上に、窒素雰囲気におけるSnO₂やZnOをターゲットとしたスパッタリングにより、Sn-O-NやZn-O-Nからなる光触媒物質膜12を形成する。また、スパッタ後熱処理によって結晶化を行う。このようにして得たSnO₂やZnO結晶を基本として、Nを含有する窒酸化物膜は、紫外光のみならず可視光をも動作光として良好な光触媒作用を発現する。



実施形態の構成

【特許請求の範囲】

【請求項1】 光触媒作用を呈する金属酸化物の結晶の酸素サイトの一部を窒素原子で置換、金属酸化物の結晶の格子間に窒素原子をドーピング、あるいは金属酸化物の結晶の多結晶集合体の粒界に窒素原子を配した光触媒物質。

【請求項2】 請求項1に記載の光触媒物質において、前記光触媒作用を呈する金属酸化物は、酸化スズ、酸化亜鉛、チタン酸ストロンチウム、酸化タングステン、酸化ジルコニウム、酸化ニオブ、酸化鉄、酸化銅、チタン酸鉄、酸化ニッケル、酸化ビスマス、酸化ケイ素のうちの少なくとも1種である光触媒物質。

【請求項3】 請求項1または2に記載の光触媒物質を内部物質とし、この内部物質の表面に外部物質として酸化チタンまたは酸化チタンに窒素を含有させたTi-O-Nの層を形成した光触媒体。

【発明の詳細な説明】

【0001】

【発明の属する技術分野】本発明は、可視光動作が可能な光触媒物質および光触媒体に関する。

【0002】

【従来の技術】従来より、光触媒作用を発現する材料として、酸化チタン(TiO₂)、酸化鉄(Fe₂O₃)、酸化タングステン(WO₃)、酸化スズ(SnO₂)、酸化ビスマス(Bi₂O₃)、酸化ニオブ(Nb₂O₅)、酸化ニッケル(NiO)、酸化銅(Cu₂O)、酸化ジルコニウム(ZrO₂)、酸化亜鉛(ZnO)、チタン酸ストロンチウム(SrTiO₃)、チタン酸鉄(FeTiO₃)、酸化ケイ素(SiO₂)等の酸化物半導体が知られている。これらの光触媒材料は半導体であり、光を吸収して電子と正孔を生成し、種々の化学反応(例えば、有害物質の分解)や殺菌作用を呈する。

【0003】ところが、これら半導体が吸収して光反応に使用できる光(触媒の動作光)は、それぞれの物質におけるバンドギャップE_gの値により制限される。例えば、酸化タングステンでは、λ ≤ 460nm (E_g = 2.7eV)、酸化亜鉛ではλ ≤ 388nm (E_g = 3.2eV)である。

【0004】

【発明が解決しようとする課題】ここで、図7に示すように、太陽光や蛍光灯光のスペクトルは、450~600nmの波長域にピークを有しており、400nm以下の成分は非常に少ない。一方、上述のような酸化物半導体は、400nm以下の領域の光しか吸収しないものが多い。従って、これら酸化物半導体からなる光触媒を太陽光下あるいは室内の蛍光灯下で使用する場合、光の利用効率が低く、十分な光反応を生起することができないという問題点があった。

【0005】本発明の目的は、より長波長域の光も吸収し、太陽光下、蛍光灯下での光利用効率を向上すること

ができる光触媒物質および光触媒体を提供することにある。

【0006】

【課題を解決するための手段】本発明に係る光触媒物質は、光触媒作用を呈する金属酸化物の結晶の酸素サイトの一部を窒素原子で置換、金属酸化物の結晶の格子間に窒素原子をドーピング、あるいは金属酸化物の結晶の多結晶集合体の粒界に窒素原子を配したことを特徴とする。

10 【0007】このように、酸化物半導体に窒素原子Nを配すると、酸素Oの特性を支配する半導体の価電子帯が影響を受け、酸化物のバンドギャップの内側に新しいエネルギー準位が形成され、バンドギャップが狭くなる。その結果、窒素ドーピング前の酸化物の場合より低エネルギーの長波長光をも吸収して、電子と正孔を生成し、光触媒作用を呈することが可能となる。また、窒素のドーピングにより、生成した電子と正孔の寿命が長くなる。さらには、構造的に材料表面への有機物やガスの吸着性が高くなるため、この相乗効果によって触媒活性が向上する。従って、太陽光、蛍光灯光を光源とした場合における光触媒効率、すなわち、有害ガス分解、水浄化、有機物分解、抗菌などの効果を向上することができる。

20 【0008】また、可視光照射による物体表面の濡れ性や、防曇性能の発現を可能にし、かつその特性の長時間保持を可能とする。

30 【0009】また、前記光触媒作用を呈する金属酸化物は、酸化スズ、酸化亜鉛、チタン酸ストロンチウム、酸化タングステン、酸化ジルコニウム、酸化ニオブ、酸化鉄、酸化銅、チタン酸鉄、酸化ニッケル、酸化ビスマス、酸化ケイ素のうちの少なくとも1種であることが好適である。

40 【0010】また、上述の窒素原子を配した酸化物半導体(窒酸化物)の光触媒物質を内部物質とし、この内部物質の表面に外部物質として酸化チタン(TiO₂)または酸化チタンに窒素を含有させたTi-O-N層を形成することを特徴とすることが好適である。このように、窒酸化物より安定なTiO₂や、Ti-O-Nを最表面に配置することで、窒酸化物単体の場合と比較して安定性を向上することができる。また、内部の窒酸化物が可視光を吸収して電子と正孔を生成し、これが表面のTiO₂やTi-O-Nへ移動してこれらの表面において、優れた親水性、防汚性、有機物分解性を実現することができる。

50 【0011】なお、Ti-O-Nは、酸化チタン等の金属酸化物の酸素サイトの一部を窒素原子(N)で置換、格子間に窒素原子をドーピング、あるいは多結晶集合体の粒界に窒素原子を配してなるチタン化合物である。このTi-O-Nは、TiO₂に比べ可視光領域において光触媒作用を発現する。従って、この層においても可視光を動作光として光触媒作用を得ることができる。

【0012】

【発明の実施の形態】以下、本発明の実施の形態（以下実施形態という）について、図面に基づいて説明する。

【0013】「実施形態1」図1は、実施形態の構成を示す図であり、 SiO_2 等の基板10上に、光触媒物質膜12が形成されているこの光触媒物質膜12は、酸化スズ（ SnO_2 ）、酸化亜鉛（ ZnO ）、チタン酸ストロンチウム（ SrTiO_3 ）、酸化タングステン（ WO_3 ）、酸化ジルコニウム（ ZrO_2 ）、酸化ニオブ（ Nb_2O_5 ）、酸化鉄（ Fe_2O_3 ）、酸化銅（ Cu_2O ）、チタン酸鉄（ FeTiO_3 ）、酸化ニッケル（ NiO ）、酸化ビスマス（ Bi_2O_3 ）、酸化ケイ素（ SiO_2 ）のうちの少なくとも1種の結晶に、窒素原子（N）を配したものである。

【0014】ここで、Nは、上述の酸化物結晶の中でその金属原子と化学結合を有している。例えば、 SnO_2 であれば、 $\text{Sn}-\text{N}$ の化学結合を含む。これによって、バンドギャップを狭くし、長波長側の可視光の吸収が可能となる。

【0015】このような光触媒物質膜12は、上述の酸化物をターゲットとして窒素ガス雰囲気中でスパッタすることなどによって得ることができる。

【0016】「実施形態2」さらに、図2に、実施形態2の構成を示す。図2（a）において、 SiO_2 の基板10上に光触媒物質膜12形成し、その上にチタン化合物膜14を形成している。光触媒物質膜12は、上述の第1実施形態と同様の膜である。一方、チタン化合物膜14は、 TiO_2 膜または TiO_2 結晶に窒素原子をドーピングしたもので、 TiO_2 結晶の酸素（O）サイトの一部を窒素原子（N）で置換、格子間にNをドーピング、あるいは多結晶集合体の粒界にNを配してなるチタン化合物である。

【0017】なお、図2においては、二層の積層構造としているが、熱処理などの過程で両者の境界は必ずしも明確ではなく、表面に向けてNが徐々に減少していく構成となる場合もあり、またこの場合の方が、生成した電子と正孔の長寿命化の観点から、より好ましい。

【0018】このような構成により、基板10に近い光触媒物質膜12で可視光を吸収し、電子と正孔が生成される。これらは膜表面のチタン化合物膜（ TiO_2 膜または $\text{Ti}-\text{O}-\text{N}$ 膜）14に供給される。そこで、表面においては、チタン化合物膜14として光触媒作用を発現する。

【0019】これによって、 $\text{Sn}-\text{O}-\text{N}$ や $\text{Zn}-\text{O}-\text{N}$ 等より安定な TiO_2 や、 $\text{Ti}-\text{O}-\text{N}$ を最表面に配置することで、 $\text{Sn}-\text{O}-\text{N}$ や $\text{Zn}-\text{O}-\text{N}$ 等単体の場合と比較して安定性を向上することができる。なお、 $\text{Ti}-\text{O}-\text{N}$ は、 TiO_2 に比べ可視光領域において光触媒作用を発現する。従って、この層においても可視光を動作光として光触媒作用を得ることができる。

【0020】なお、上述のような傾斜組成の窒素酸化物の光触媒物質／チタン化合物からなる光触媒体は、図2

（b）に示すように、内部に光触媒物質部分22、外側にチタン化合物部分24を有する粒子状とすることも好適である。このような粒子状の光触媒は、塗料用のバインダー中に混入させておき、塗料のようにして利用することが好適である。

【0021】

【実施例】「実施例1」この実施例では、 SnO_2 結晶に、Nをドーピングした $\text{Sn}-\text{O}-\text{N}$ 構造の光触媒物質について述べる。

【0022】この実施例では、光触媒物質をRFマグネトロンスパッタリングで作成した。ターゲットには、3インチの径の SnO_2 焼結ターゲットを用いた。このターゲットを40% N_2 -Ar雰囲気中で、0.5Paの圧力でスパッタリングを行い、550℃、 N_2 雰囲気中で90分間熱処理することにより結晶化させ、 $\text{Sn}-\text{O}-\text{N}$ 膜を作成した。投入電力は、600W×2とした。

【0023】一方、比較対象として SnO_2 膜も形成した。この場合、ターゲットを20% O_2 -Ar雰囲気中でスパッタし、550℃、 O_2 雰囲気中で90分間熱処理することにより結晶化させた。

【0024】X線回折により $\text{Sn}-\text{O}-\text{N}$ 膜の結晶性を見たところ、正方晶 SnO_2 の（110）、（101）、（211）回折線が観察された。しかし、これらは SnO_2 膜と比較して、いずれもやや低角度側へシフトしている。このことから、窒素Nのドーピングによって、格子間隔が SnO_2 より広がっていると考えられる。

【0025】またXPS（X-ray Photoemission Spectroscopy）による窒素N1s殻の測定結果から窒素原子の化学的な結合状態を判断したところ、本発明の $\text{Sn}-\text{O}-\text{N}$ 中の窒素原子は、 $\text{Sn}-\text{N}$ 結合に由来するピークを示した。

【0026】この膜の光吸収スペクトルを図3に示す。 $\text{Sn}-\text{O}-\text{N}$ 膜は、 SnO_2 膜と比べて、吸収端が長波長側にシフトしている。これは、Nのドーピングにより、 SnO_2 のバンドギャップ内に新たな準位が形成され、実効的なバンドギャップが狭くなったことに起因する。

【0027】この膜の光触媒機能をメチレンブルーの分解性能から評価した。この評価は、 $\text{Sn}-\text{O}-\text{N}$ 膜の表面に塗布したメチレンブルーの分解性能を波長600nmにおける膜の吸光度（ ΔABS ）の変化として測定した。照射光源に500WのXeランプを用い波長 $\lambda \geq 200\text{nm}$ の紫外線を含む光を照射した場合と、光学フィルタにより照射波長域を制限することにより波長 $\lambda \geq 380\text{nm}$ の可視光を照射した場合について試験した。

【0028】その結果を図4に示す。このように、 $\text{Sn}-\text{O}-\text{N}$ 膜では、紫外光から可視光に渡る照射（ $\lambda \geq 200\text{nm}$ ）において大きな触媒活性が得られることがわ

かる。この要因は、 $\lambda \geq 380 \text{ nm}$ の可視光における触媒活性が向上していることによる。これはNドーピングの効果である。この結果は、図3における光吸収スペクトル特性を反映しているといえる。

【0029】「実施例2」この実施例では、ZnO結晶に、NをドーピングしたZn-O-N構造の光触媒物質について述べる。

【0030】この実施例においても、上述の実施例1と同様に、光触媒物質をRFマグネトロンスパッタリングで作成した。ターゲットには、3インチの径のZnO焼結ターゲットを用い、その他の条件は実施例1と同様とした。すなわち、ターゲットを40%N₂-Ar雰囲気中で、0.5Paの圧力下でスパッタリングを行い、550℃、N₂雰囲気中で90分間熱処理することにより結晶化させ、Zn-O-N膜を作成した。なお、投入電力は、300W×2とした。

【0031】一方、比較対象としてZnO膜も形成した。この場合、ターゲットをAr雰囲気中でスパッタし、550℃、O₂雰囲気中で90分間熱処理することにより結晶化させた。

【0032】X線回折によりZn-O-N膜の結晶性を見たところ、六方晶ZnOの(002)回折線が観察された。しかし、この回折線はZnO膜と比較して、やや低角度側へシフトしている。このことから、窒素Nのドーピングによって、格子間隔がZnOより広がっていると考えられる。

【0033】またXPS(X-ray Photoemission Spectroscopy)による窒素N1s殻の測定結果から窒素原子の化学的な結合状態を判断したところ、本発明のZn-O-N中の窒素原子は、Zn-N結合に由来するピークを示した。

【0034】この膜の光吸収スペクトルを図5に示す。Zn-O-N膜は、ZnO膜と比べて、吸収端が長波長側にシフトしている。これは、Nのドーピングにより、ZnOのバンドギャップ内に新たな準位が形成され、実効的なバンドギャップが狭くなったことに起因する。

【0035】この膜の光触媒機能をメチレンブルーの分解性能から評価した。この評価は、Zn-O-N膜の表面に塗布したメチレンブルーの分解性能を波長600nmにおける膜の吸光度(ΔABS)の変化として測定した。照射光源に500WのXeランプを用い波長 $\lambda \geq 200 \text{ nm}$ の紫外線を含む光を照射した場合と、光学フィルタにより照射波長域を制限することにより波長 $\lambda \geq 380 \text{ nm}$ の可視光を照射した場合について試験した。

【0036】その結果を図6に示す。このように、Zn-O-N膜では、紫外光から可視光に渡る照射($\lambda \geq 200 \text{ nm}$)において大きな触媒活性が得られることがわかる。この要因は、 $\lambda \geq 380 \text{ nm}$ の可視光における触媒活性が向上していることによる。これはNドーピングの効

果である。この結果は、図5における光吸収スペクトル特性を反映しているといえる。

【0037】「その他」上記酸化スズ(SnO₂)、酸化亜鉛(ZnO)の2つの実施例の他、チタン酸ストロンチウム(SrTiO₃)、酸化タングステン(WO₃)、酸化ジルコニウム(ZrO₂)、酸化ニオブ(Nb₂O₅)、酸化鉄(Fe₂O₃)、酸化銅(Cu₂O)、チタン酸鉄(FeTiO₃)、酸化ニッケル(NiO)、酸化ビスマス(Bi₂O₃)、酸化ケイ素(SiO₂)のうちの少なくとも1種の結晶に、窒素原子(N)を配したものが利用できる。

【0038】また、上述の説明では、酸化物ターゲットを用いたスパッタにより、薄膜を形成する例について述べた。しかし、これらの光触媒特性は、材料が本質的に有するものであり、金属ターゲットを用いたスパッタ、蒸着で作成した薄膜、ゾル・ゲル法により作成した薄膜、あるいは微粉末の形態においても同様の特性を得ることができる。

【0039】

【発明の効果】以上説明したように、光触媒作用を呈する金属酸化物半導体に窒素原子を配することで、より低エネルギーの長波長光をも吸収して、電子と正孔を生成し、光触媒作用を呈することが可能となる。従って、太陽光、蛍光灯光を光源とした場合における光触媒効率、すなわち、有害ガス分解、水浄化、有機物分解、抗菌などの効果を向上することができる。

【0040】また、上述の窒素酸化物の光触媒物質の表面に、窒素酸化物より安定なTiO₂や、Ti-O-Nを最表面に配置することで、窒素酸化物単体の場合と比較して安定性を向上することができる。また、内部の窒素酸化物が可視光を吸収して電子と正孔を生成し、これが表面のTiO₂やTi-O-Nへ移動してこれらの表面において、優れた親水性、防汚性、有機物分解性を実現することができる。

【図面の簡単な説明】

【図1】 実施形態1の構成を示す図である。

【図2】 実施形態2の構成を示す図である。

【図3】 実施例1の光吸収スペクトルを示す図である。

【図4】 実施例1の光触媒機能を示す図である。

【図5】 実施例2の光吸収スペクトルを示す図である。

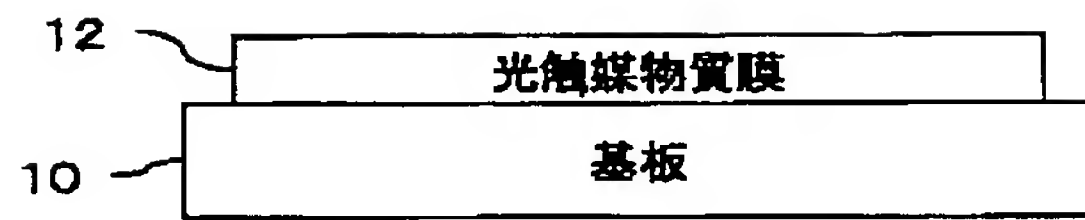
【図6】 実施例2の光触媒機能を示す図である。

【図7】 太陽光および蛍光灯光の放射スペクトルを示す図である。

【符号の説明】

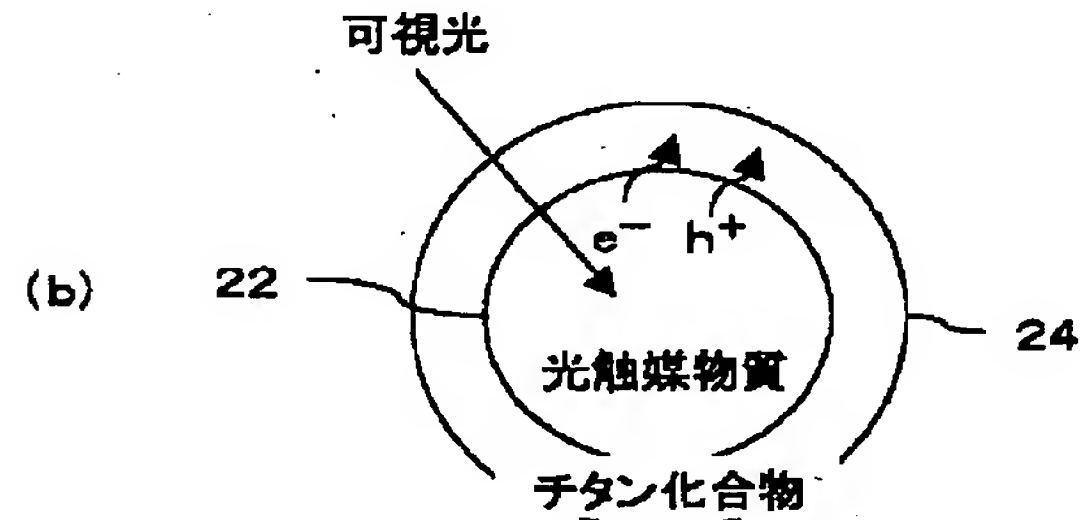
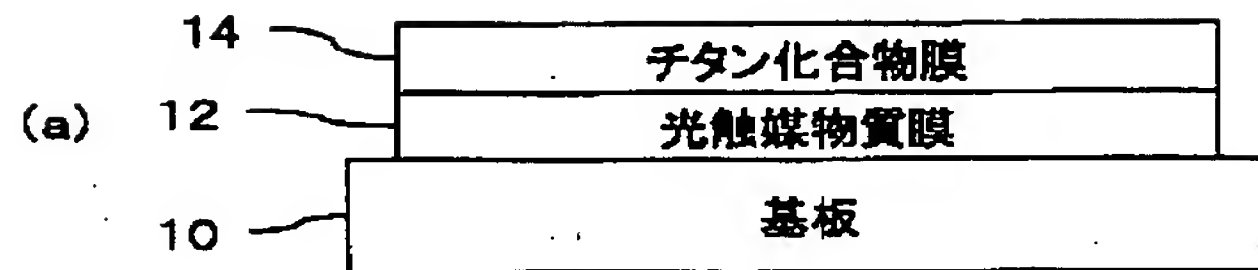
10 基板、12 光触媒物質膜、14 チタン化合物膜。

【図1】



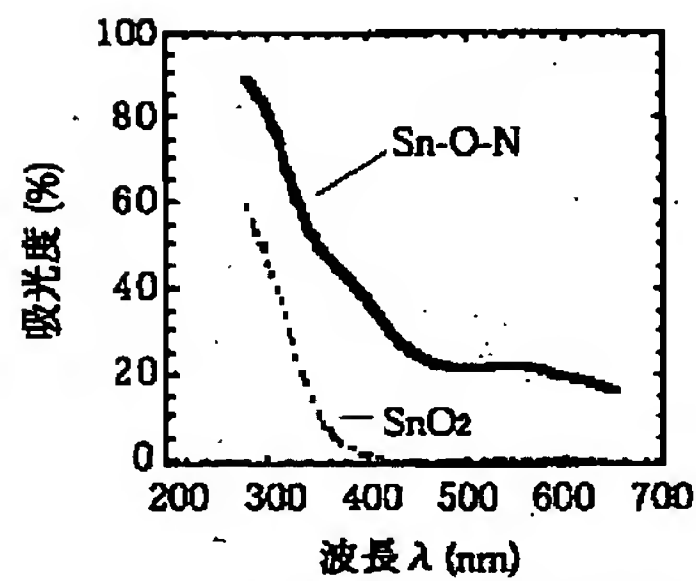
実施形態の構成

【図2】

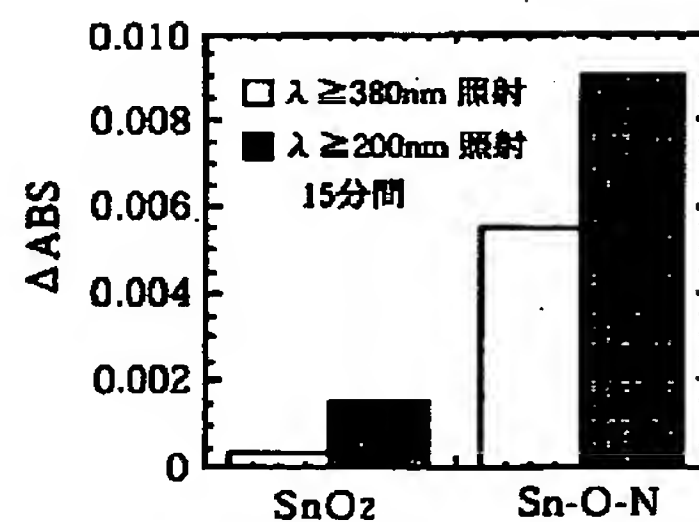


他の実施形態の構成

【図3】

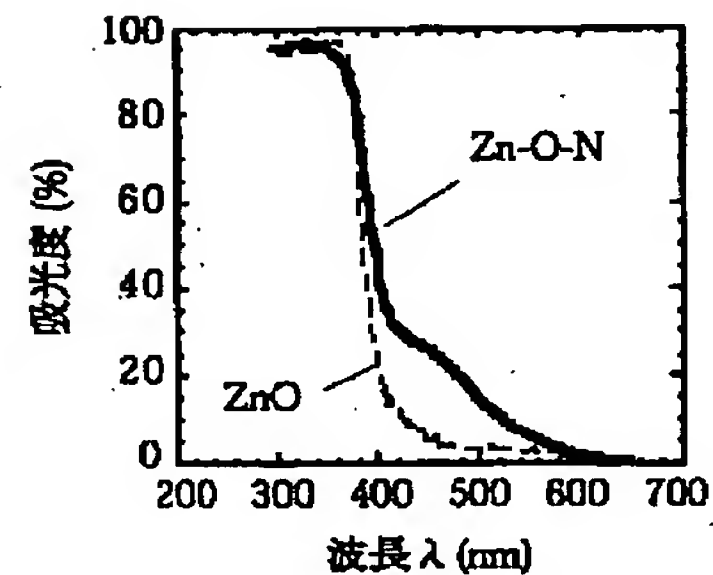
SnO₂とSn-O-Nの光吸収スペクトル

【図4】



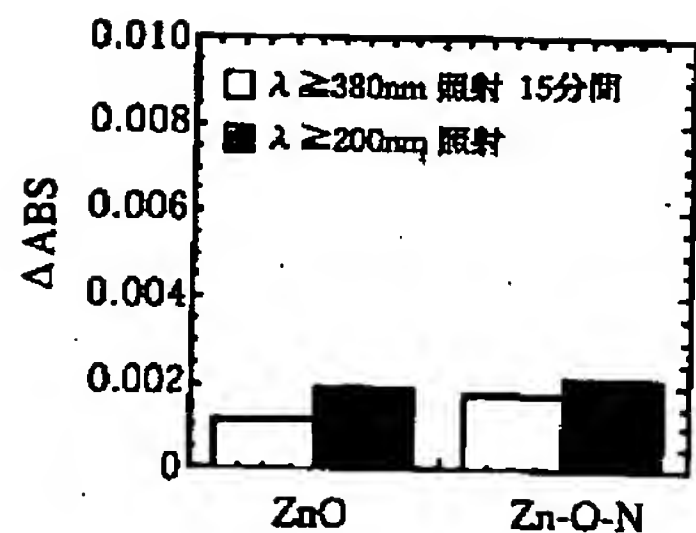
Sn-O-N膜によるメチルブルーの分解性能

【図5】



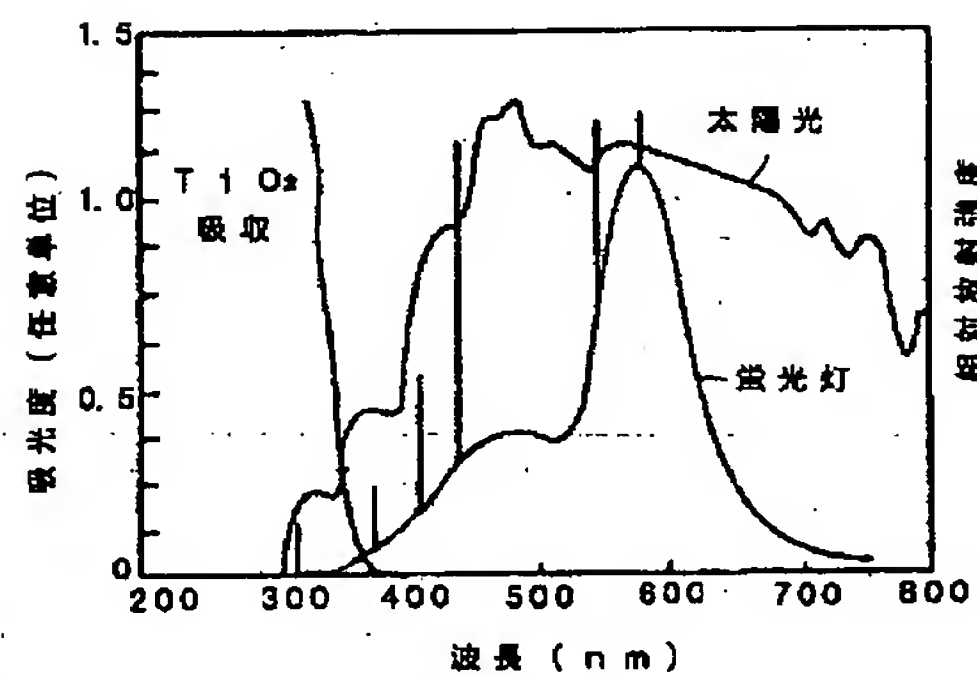
ZnOとZn-O-Nの光吸収スペクトル

【図6】



Zn-O-N膜のメチルブルーの分解性能

【図7】



太陽光と蛍光灯の放射スペクトル

フロントページの続き

(72)発明者 大脇 健史

愛知県愛知郡長久手町大字長湫字横道41番

地の1 株式会社豊田中央研究所内

(72)発明者 多賀 康訓

愛知県愛知郡長久手町大字長湫字横道41番

地の1 株式会社豊田中央研究所内

F ターム(参考) 4G069 AA02 AA08 BA48A BA48C

BC12A BC12B BC12C BC22A

BC22B BC22C BC25A BC25B

BC25C BC31A BC31B BC31C

BC35A BC35B BC35C BC50A

BC50B BC50C BC51A BC51B

BC51C BC55A BC55B BC55C

BC60A BC60B BC60C BC66A

BC66B BC66C BC68A BC68B

BC68C BD05A BD05B BD05C

CA01 CA11 FB02